

Katarzyna PAŹDZIÓR¹, Anna KŁEPACZ-SMÓŁKA¹, Stanisław LEDAKOWICZ¹,
Jadwiga SOJKA-LEDAKOWICZ², Renata ŻYŁŁA²

e-mail: kaczonek@wipos.p.lodz.pl

¹Katedra Inżynierii Bioprocusowej, Wydział Inżynierii Procesowej i Ochrony Środowiska, Politechnika Łódzka, Łódź

²Laboratorium Ekologicznych i Chemicznych Badań Wyrobów i Procesów Wykończalniczych, Instytut Włókiennictwa, Łódź

Porównanie efektów zastosowania jedno- i dwustopniowych reaktorów typu SBR do biodegradacji wysoko obciążonych ścieków

Wstęp

Odcieki ze składowisk oraz koncentraty ponanofiltrycyjne ścieków włókienniczych należą do ścieków mocno obciążonych ładunkami zanieczyszczeń – zarówno związków organicznych, jak i nieorganicznych [Li i in., 2009; Allegrre i in., 2006]. Dodatkowo oba wyżej wymienione rodzaje ścieków charakteryzują się dużą zmiennością składu w czasie [Neczaj i in., 2005; Lu i in., 2010]. W przypadku odcieków szczególną trudność sprawia usuwanie związków azotu – proces jest prowadzony najczęściej jako dwuetapowy, wymagający naprzemiennych warunków tlenowych (nityfikacja) i anoksydacyjnych (denityfikacja). Jednym z podstawowych problemów w oczyszczaniu ścieków włókienniczych jest usunięcie barwników azowych. Ich biodegradacja wymaga najpierw warunków beztlenowych, w których możliwy jest szybki rozpad wiązań azowych, a następnie tlenowych, w których następuje mineralizacja amin powstających w wyniku rozpadu wiązań azowych [Khehra i in., 2006]. Okresowe reaktory sekwencyjne SBR (*Sequence Batch Reactors*) umożliwiają zapewnienie naprzemiennych warunków tlenowych, anoksydacyjnych i beztlenowych w jednym reaktorze.

W literaturze można spotkać przykłady zastosowania reaktorów SBR do oczyszczania zarówno odcieków [Li i in., 2009; Neczaj i in., 2005], jak i ścieków włókienniczych [Kapdan i in., 2006; Ong i in., 2005]. Znacznie mniej doniesień literaturowych można znaleźć w zakresie biodegradacji koncentratów ponanofiltrycyjnych ścieków z przemysłu włókienniczego [Zuriaga-Agusti i in., 2011].

Celem pracy jest porównanie efektów biodegradacji uzyskiwanych w jednostopniowym reaktorze typu SBR z układem dwóch, sekwencyjnych reaktorów z rozdzielonym osadem na przykładzie odcieków ze składowiska Lublinek w Łodzi i koncentratów po nanofiltryacji ścieków włókienniczych zawierających barwnik azowy *Reactive Red 120*.

Materiały i metody

Tryb pracy sekwencyjnych reaktorów w układzie jedno- i dwustopniowym został przedstawiony w tab. 1. Celem biodegradacji obu typów ścieków jako inokula stosowano nadmierny osad czynny i prefermentowany osad z wydzielonej komory fermentacji pobrane z *Grupowej Oczyszczalni Ścieków* w Łodzi. Osad czynny był stopniowo adaptowany do ścieków poprzez zwiększanie co 2, 3 dni o 10% ich udziału w mieszaninie z syntetycznymi ściekami bytowo-gospodarczymi o składzie [g·dm⁻³]: pepton kazeinowy (0,156), suchy bulion (0,105), NH₄Cl (0,020), NaCl (0,007), CaCl₂ · 6H₂O (0,0075 g), MgSO₄ · 7H₂O (0,002), KH₂PO₄ (0,020), K₂HPO₄ (0,050).

Aparatura i metody analityczne stosowane w celu biodegradacji koncentratów po nanofiltryacji ścieków włókienniczych zostały opisane w pracy [Paździor i in., 2009]. Biodegradacji poddawano dwukrotnie stężone koncentraty po nanofiltryacji ścieków włókienniczych uzyskanych w procesie barwienia (mycia i płukania) barwnikiem *C.I. Reactive Red 120* (RR 120, *Color Index*) zgodnie z procedurą rekomendowaną dla tego barwnika. Kąpiel pobarwiarska oprócz barwnika zawierała znaczące ilości soli (NaCl), sody (Na₂CO₃) i kwasu octowego oraz niewielkie ilości środka powierzchniowo czynnego o nazwie *Dekol SN*. Ścieki włókiennicze nie zawierają wszystkich substancji niezbędnych do wzrostu biomasy, dlatego stosowano skoncentrowany (10 razy) roztwór syntetycznych ścieków bytowo-gospodarczych. Dodatkowo stosowano kwas octowy jako środek neutralizujący *pH* i zewnętrzne źródło węgla.

Tab. 1. Tryb pracy sekwencyjnych reaktorów w układzie jedno- i dwustopniowym

	Biodegradacja koncentratów			Biodegradacja odcieków		
	SBR 1°	Komora beztlenowa	Komora tlenowa	SBR 1°	Komora nityfikacji	Komora denityfikacji
Napełnianie [min]	30	30	30	30+15	15	15
Mieszanie [h]	19	22		11		5
Napowietrzanie [h]	3		22	4 + 2	5	
Sedymentacja [min]	60	60	60	30	30	30
Dekantacja [min]	30	30	30	30	15	15
HRT [h]	96	48	96	120	60	60
SRT [d]	25	25	25	21	21	21

Schemat stanowiska badawczego wykorzystywanego do biodegradacji odcieków ze składowiska został przedstawiony w publikacji [Kaczonek i Ledakowicz, 2006], zaś metody analityczne w pracy [Ledakowicz i Kaczonek, 2000]. Celem utrzymania odczynu na poziomie optymalnym dla procesów nityfikacji i denityfikacji stosowano wodorowęglan wapnia.

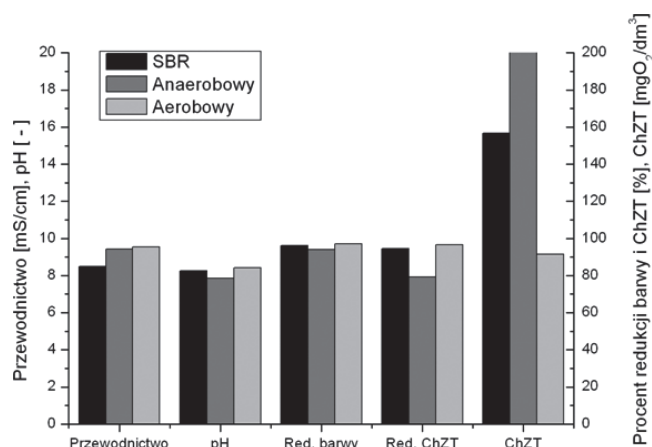
Analiza wyników

Biodegradacja koncentratów ponanofiltrycyjnych

Pomimo stosunkowo wysokich wartości przewodnictwa i *pH* (Rys. 1) w obu układach bioreaktorów nie obserwowano inhibicji procesów w nich zachodzących. Ustalono, że kwas octowy nie jest skutecznym środkiem obniżającym *pH*.

Natomiast kwas octowy oraz stężony roztwór ścieków bytowo-gospodarczych stanowiły dobre źródło łatwo biodegradowalnych związków węgla oraz mediatorów redox niezbędnych do rozkładu wiązań azowych. Efekty odbarwienia koncentratu w obu układach bioreaktorów były zbliżone – uzyskano ponad 95% redukcję barwy (Rys. 1) przy udziale koncentratu aż do 90% v/v [Paździor i in., 2009].

Usunięcie ChZT ze ścieków doprowadzanych do bioreaktorów przez większą część trwania eksperymentu przekraczała 95% (Rys. 1). War-



Rys. 1. Średnie wartości redukcji barwy i ChZT oraz przewodnictwa, *pH* i ChZT na wylocie z reaktorów uzyskiwane w trakcie biodegradacji koncentratów po nanofiltryacji ścieków włókienniczych

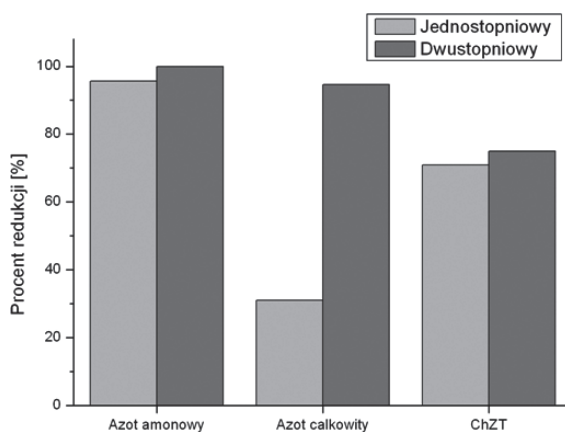
tości ChZT w odpływie z reaktora SBR często były wyższe niż w wymaganiach dla ścieków przemysłowych odprowadzanych do wód powierzchniowych, podczas gdy w odpływie z układu beztlenowo-tlenowego wartości ChZT spełniały wymagania [Rozporządzenie, 2006].

W efekcie rozkładu wiązań azowych barwnika *Reactive Red 120* powstaje prosta amina – kwas ortanilinowy. Chromatogramy uzyskane w ściekach oczyszczonych w jednostopniowym reaktorze typu SBR oraz w reaktorze beztlenowym zawierały pik odpowiadający czasowi elucji kwasu ortanilinowego. W chromatogramie wykonanym dla ścieków oczyszczonych wypływających z reaktora tlenowego obserwowano brak tego piku, co oznacza, że kwas ortanilinowy był mineralizowany tylko w reaktorze tlenowym układu dwustopniowego [Paździor *et in.*, 2009].

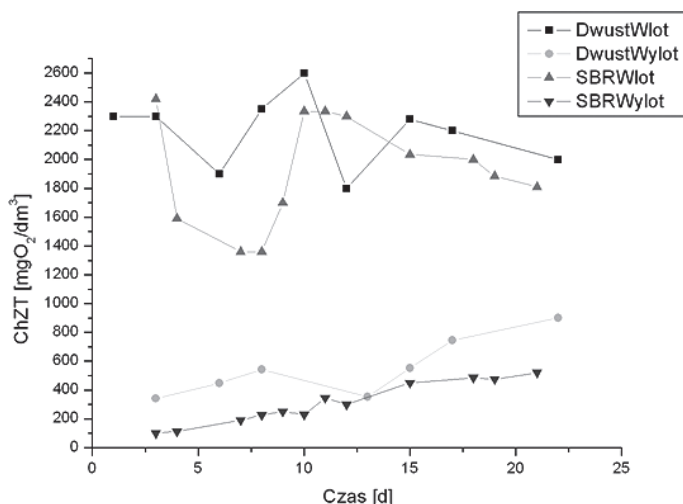
Biodegradacja odcieków ze składowisk odpadów

Wykorzystanie pojedynczego reaktora typu SBR umożliwiło utlenienie azotu amonowego zawartego w odciekach do azotu azotanowego (III) – redukcja azotu amonowego wyniosła 95,6% (Rys. 2). Pierwszy etap nityfikacji zaszedł prawie całkowicie. Doszło do inhibicji drugiego etapu nityfikacji i kumulacji azotu azotanowego(III) w reaktorze. Redukcja azotu całkowitego (sprawność denityfikacji) w układzie jednostopniowym była niewielka – 21% (Rys. 2). W układzie jednostopniowym nie zapewniono odpowiednich warunków dla procesów nityfikacji i denityfikacji.

Zastosowanie układu dwustopniowego pozwoliło na uzyskanie pełnej nityfikacji odcieków w reaktorze nityfikacyjnym (100% utlenienie azotu amonowego do azotanowego (V)) oraz bardzo wysoką redukcję azotu całkowitego w reaktorze denityfikacyjnym – powyżej 90% (Rys. 2).



Rys. 2. Wielkość redukcji [%] azotu amonowego, azotu całkowitego i ChZT uzyskiwana w trakcie biodegradacji odcieków ze składowiska



Rys. 3. Zmiany wartości ChZT na dopływie i odpływie w trakcie biodegradacji odcieków ze składowiska

Redukcja ChZT była ściśle uzależniona od udziału frakcji trudno biodegradowalnej w odciekach, niezależnie od stosowanego układu. W trakcie adaptacji obserwowano wzrost ChZT w wylocie z reaktorów wywołany kumulacją refrakcyjnych związków organicznych doprowadzanych z odciekami. Wartości ChZT były wyższe niż w wymaganiach dla ścieków odprowadzanych do wód powierzchniowych [Rozporządzenie, 2006]. Na rys. 3 przedstawiono zmiany wartości ChZT w obu układach.

Wnioski

Na przykładzie dwóch typów ścieków wysoko obciążonych ładunkami zanieczyszczeń (koncentratów po nanofiltracji ścieków włókienniczych i odcieków ze składowisk odpadów) ustalono, że lepsze efekty biodegradacji można uzyskać stosując dwustopniowy układ reaktorów porcjowych z rozdzielonym osadem niż układ jednostopniowy (klasyczny reaktor typu SBR).

W przypadku koncentratów ponanofiltracyjnych obserwowano podobne stopnie redukcji barwy w obu układach, jednak pojedynczy reaktor typu SBR nie zapewniał mineralizacji amin aromatycznych powstających w wyniku rozpadu wiązania azowego.

Natomiast w trakcie biodegradacji odcieków ze składowiska uzyskano wysokie, ponad 95% utlenienie azotu amonowego do azotu azotanowego(III) w reaktorze typu SBR przy bardzo niskiej skuteczności denityfikacji (21%). W układzie dwustopniowym osiągnięto całkowitą nityfikację azotu amonowego do azotanowego (V) oraz ponad 90% usunięcie związków azotu.

LITERATURA

- Allegre, C., Moulin, P., Maisseu, M., Charbit, F., 2006. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents *Journal of Membrane Science* 269, 15–34. DOI:10.1016/j.memsci.2005.06.014
- Kaczorek K., Ledakowicz S., 2006. Kinetics of nitrogen removal from sanitary landfill leachate, *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 29, nr 5-6, 291-304. DOI 10.1007/s00449-006-0078-8
- Kapdan, I.K., Alparlan, S., 2005. Application of an anaerobic-aerobic sequential treatment system to real textile wastewater for color and COD removal *Enzyme and Microbial Technology* 36, 273–279. DOI:10.1016/j.enzmictec.2004.08.040
- Khehra M.S., Saini H.S., Dharma D.K., Chadha B.S., Chimni S.S., 2006. Biodegradation of azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxic-aerobic sequential bioreactor *Dyes and Pigments* 70, 1-7. DOI:10.1016/j.dyepig.2004.12.021
- Ledakowicz S., Kaczorek K., 2000. Biodegradacja odcieków w wysypisku odpadów komunalnych Lublinek w Łodzi wspomagana metodami pogłębionego utleniania *Zesz. Nauk. Pol. Śl., Inż. Środ.*, 45, 227–234.
- Li H.-S., Zhou S.-Q., Sun Y.-B., Feng P., Li J.-D., 2009. Advanced treatment of landfill leachate by a new combination process in a full-scale plant *Journal of Hazardous Material*, 172, 408-415. DOI:10.1016/j.jhazmat.2009.07.034
- Lu X., Liu L., Liu R., Chen J., 2010. Textile wastewater reuse as an alternative water source for dyeing and finishing processes: A case study *Desalination*, 258, 229-232. DOI:10.1016/j.desal.2010.04.002
- Neczaj E., Okoniewska E., Kacprzak M. 2005. Treatment of landfill leachate by sequencing batch reactor *Desalination*, 185, 357-362. DOI:10.1016/j.desal.2005.04.044
- Ong, S-A, Toorisaka, E., Hirata, M., Hano T., 2008. Granular activated carbon-biofilm configured sequencing batch reactor treatment of C.I. Acid Orange 7 *Dyes and Pigments*, 76, 142–146. DOI:10.1016/j.dyepig.2006.08.024
- Paździor K., Klepacz-Smółka A., Ledakowicz S., Sójka-Ledakowicz J., Mrozińska Z., Żyła R., 2009. Integration of nanofiltration and biological degradation of textile wastewater containing azo dye, *Chemosphere*, 75, 250-255. DOI:10.1016/j.chemosphere.2008.12.016
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków, jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi, oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, Dz. U. Nr 137, poz. 984.
- Zuriaga-Agusti E., Iborra Clar M.I., Mendoga-Roca J.A., Tancredi M., Alcaina-Miranda M.I., Iborra-Clar A., 2011. Sequencing batch reactor technology coupled with nanofiltration for textile wastewater reclamation *Chem. Eng. J.* 161, 122-128. DOI: 10.1016/j.cej.2010.04.044